

Analytické metody v mineralogii

Rentgenometrické metody

Nejrozšířenějším způsobem studia struktury látek jsou rentgenometrické metody (metody rentgenové difrakční analýzy). Je to řada metod založených na interakci rentgenového záření (paprsků X) s hmotou, v našem případě s krystalem. Vedle rentgenových difrakčních metod se pro studium struktury krystalů využívá interakce elektronů (elektronová difrakční analýza) nebo neutronů (neutronová difrakční analýza) s krystalem, ovšem méně často, proto se zde jimi nebudeme zabývat.

Rentgenové záření je elektromagnetické záření stejné fyzikální povahy jako světlo, ale jeho vlnová délka se pohybuje v oboru 10–11 až 10–8 m. Protože vzdálenost mezi stavebními částicemi ve strukturách krystalů je obvykle řádově 0,1–0,2 nm (= 1–2 Å), využívá se v praxi pro strukturní analýzu krystalů záření o obdobné vlnové délce. Při průchodu rentgenového záření strukturou krystalu dochází k jevu, který se nazývá difrakce. Ze studia tohoto jevu se vychází při řešení struktury krystalu.

Difrakce rentgenového záření na krystalech

Při dopadu rentgenového záření na hmotu se elektrony v obalech atomů rozkmitají s frekvencí odpovídající vlnové délce záření. Kmitající elektrony se stávají zdrojem sekundárního rentgenového záření, které se od nich šíří všemi směry. Důsledkem interference těchto parciálních vlnění je za jistých okolností zesílení rozptýleného rentgenového záření v určitých diskrétních směrech a zrušení v ostatních. Tento jev se nazývá difrakce, paprsky zesíleného záření se označují termínem reflexe. Co znamená “za jistých okolností”? Na trojrozměrně periodické struktuře může dojít k difrakci rentgenového záření, musí však být splněny jisté geometrické podmínky mezi svazkem dopadajícího rentgenového záření a orientací struktury krystalu. Tyto podmínky lze vyjádřit dvěma způsoby: Braggovou rovnicí nebo soustavou tří Laueho rovnic. Oba způsoby jsou popisem téhož jevu a nikterak si nekonkurují. Jsou výsledkem odlišného pohledu na jev difrakce. Lze matematicky dokázat, že Braggova rovnice a Laueho rovnice jsou vzájemně ekvivalentní.

Braggova rovnice

Braggova rovnice popisuje difrakci jako odraz rentgenového záření na strukturních rovinách krystalu. Představme si svazek rovnoběžných paprsků rentgenového záření o vlnové délce λ , který dopadá pod úhlem Θ (theta) na osnovu mřížkových rovin vzdálených od sebe o hodnotu d (obr. 3.30). Difraktované záření se “odráží” od osnovy rovin pod stejným úhlem Θ . K difrakci dojde právě tehdy, když se paprsek odražený od jedné roviny zpozdí vůči paprsku odraženému od vedlejší roviny o celý násobek jeho vlnové délky λ . To je splněno právě tehdy, když platí Braggova rovnice:

$$2d \cdot \sin \Theta = n \lambda$$

kde:

d je mezirovinná vzdálenost (v Å),

Θ je difrakční úhel (theta),

n je celé číslo vyjadřující, o kolik násobků vlnové délky je jeden paprsek vůči druhému zpožděn (řád interference resp. difrakce),

λ je vlnová délka rentgenového záření (v Å).

Při rentgenometrickém studiu krystalů se obvykle používá monochromatické záření, takže λ je konstanta. Mezirovinné vzdálenosti d ve strukturách krystalů jsou rovněž konstantní. Při otáčení krystalem dochází k difrakci na jednotlivých souborech strukturních rovin pod příslušným úhlem Θ . Známe-li tento úhel, můžeme z Braggovy rovnice snadno vypočítat mezirovinnou vzdálenost příslušné osnovy rovin.

Zdroje rentgenového záření

K rentgenometrickým experimentům je třeba získat vhodné rentgenové záření. Nejčastěji se používá monochromatické záření o vlnové délce $0,5 - 2,5 \text{ \AA}$. Takové záření vzniká při dopadu vysoce urychlených elektronů na atomy hmoty. Na tomto principu pracují rentgenové lampy, tzv. rentgenky. Jsou to evakuované skleněné trubice se dvěma zatavenými elektrodami, mezi nimiž je vysoké napětí. Jako katoda slouží wolframové vlákno rozžhavené na velmi vysokou teplotu. Katoda produkuje elektrony, které jsou urychlovány v elektrickém poli a s velkou energií dopadají na anodu, tzv. antikatodu. Kinetická energie elektronů se při dopadu mění částečně na rentgenové záření, částečně na teplo, takže rentgenku je nutno intenzivně chladit vodou.

Každá rentgenka poskytuje rentgenové záření se dvěma složkami – spojitou a charakteristickou. Spojitá složka vzniká při zabrždění elektronů na atomech antikatody. Při srážkách s atomy ztrácejí elektrony vždy část své kinetické energie, která se mění na rentgenové záření s postupně rostoucí vlnovou délkou (klesající energií). Proto je spojitě záření polychromatické. Naproti tomu charakteristické záření se vyznačuje přesně určenými vlnovými délkami. Na rozdíl od spojitěho záření závisí jeho vlnová délka na složení antikatody: čím větší je protonové číslo kovu, z něhož je antikatoda vyrobena, tím je vlnová délka charakteristického záření menší (tab. 3.7). Nejčastěji se používají antikatody vyrobené z Cr, Fe, Cu, Mo, Co, Ni nebo Ag.

Charakteristické záření vzniká energetickými přeskoky elektronů v obalech atomů antikatody. Představme si, že rychle letící elektron vyrazí při srážce s atomem elektron z energetické hladiny K. Na jeho místo seskočí jiný elektron z některé vyšší hladiny (L, M, N ...). Energie uvolněná při tomto přeskoce se vyzáří jako rentgenové záření série K. Pokud dojde k seskoce elektronu z hladiny L na hladinu K, vzniká záření $K\alpha$. Když dojde k přeskoce z hladiny M na hladinu K, vzniká záření $K\beta$. Při přeskoce z vyšších hladin na hladinu L vzniká záření série L ($L\alpha$, $L\beta$) atd.

Největší intenzitu má vždy charakteristické záření $K\alpha$, proto se v praxi využívá právě jeho. Ve skutečnosti se nejedná o přísně monochromatické záření, ale o dvě záření s velmi blízkou vlnovou délkou (obr. 3.39). Proto hovoříme o pseudomonochromatickém záření $K\alpha$ a složky označujeme $K\alpha_1$ a $K\alpha_2$. Charakteristické záření rentgenky tedy sestává z jednotlivých monochromatických záření, tzv. čar (čára $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta$, $K\gamma$, $L\alpha$...). S výjimkou čar $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ a $K\beta$ mají všechny ostatní čáry velmi nízkou intenzitu, proto se ve spektru prakticky neprojevují.

Filtrace a monochromatizace rentgenového záření

K rentgenometrickým experimentům je většinou nutno použít monochromatické záření. K tomu je třeba ze spektra produkovaného rentgenkou odfiltrovat všechny charakteristické čáry s výjimkou $K\alpha$ a co možná největší část spojitěho záření. Toho lze dosáhnout filtrací rentgenového záření nebo použitím monochromátoru.

Jako filtry slouží kovové fólie určité tloušťky a složení. Při průchodu polychromatického rentgenového záření kovovou fólií dochází k jeho absorpci. Míra absorpce závisí na vlnové délce záření: absorpce nejprve spojitě stoupá až po určitou hodnotu vlnové délky, za ní prudce klesá. Záření s větší vlnovou délkou prochází filtrem téměř beze ztrát. Tato hodnota se nazývá absorpční hrana. Filtry pro jednotlivé rentgenky se volí tak, aby jejich absorpční hrana ležela

mezi čarami $K\alpha$ a $K\beta$. Filtrem tak projde jen záření $K\alpha$, které se dále využívá. Jednotlivé rentgenky a k nim používané filtry jsou uvedeny v tabulce. Vůbec nejčastěji se používá rentgenky s měděnou antikatodou a niklovým filtrem (značíme Cu/Ni) a rentgenky s kobaltovou antikatodou a železným filtrem (Co/Fe).

Nejčastěji používané rentgenky a filtry

Materiál antikatody	Protonové číslo	Vlnová délka čar (Å)			Filtr	Protonové číslo filtru
		$K\alpha$	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$		
Cr	24	2,29092	2,28962	2,29351	V	23
Fe	26	1,93597	1,93597	1,93991	Mn	25
Co	27	1,79021	1,78892	1,79278	Fe	26
Ni	28	1,65912	1,65784	1,66169	Co	27
Cu	29	1,54178	1,54051	1,54433	Ni	28
Mo	42	0,71069	0,70926	0,713543	Zr	41
Ag	47	0,56083	0,55936	0,563775	Pd	46

Krystalové monochromátory využívají vztahu mezi vlnovou délkou dopadajícího záření a difrakčním úhlem Θ . Záření o různých vlnových délkách je na osnově mřížových rovin difraktováno pod různým difrakčním úhlem. Krystalový monochromátor je tedy krystal, který je nastaven do dráhy primárního paprsku tak, že některá vhodná osnova rovin leží v difrakční poloze. Původně rovnoběžný svazek záření se po difrakci na této osnově rozptýlí do různých úhlů v závislosti na vlnových délkách. Clonkami je pak možné vybrat a využívat pouze záření o požadované vlnové délce. Monochromátory je dále možné vylepšovat ohýbáním krystalu a specifickým seříznutím povrchu vůči difraktující osnově, čímž lze docílit velmi účinné paprsku. Výhodou monochromátorů je jejich výborná selektivita vlnových délek (lze separovat pouze čaru $K\alpha_1$) a možnost fokusace záření. Nevýhodou je, že difrakci podlehe vždy jen část dopadajícího záření a proto je záření po monochromatizaci méně intenzivní. Pro monochromátory se využívá například krystalů křemíku, grafitu nebo diamantu.

Záznam rentgenového záření

Rentgenové záření je možné zaznamenávat buď plošně, tedy jako dvojrozměrný obraz, nebo bodově, jako intenzitu záření v určitém směru. Nejstarším a po dlouhou dobu jediným způsobem záznamu difrakčního obrazu je záznam na film. Princip tohoto záznamu je identický s principem klasické fotografie. Film umožňuje plošný záznam záření. Přestože dnes existují modernější a kvalitnější záznamová média, používá se záznam na film dodnes, zvláště v mineralogické praxi, protože je levný, nevyžaduje téměř žádné dodatečné přístrojové vybavení a pro mnohé aplikace je zcela vyhovující.

Pro přesné měření intenzity záření se používají bodové detektory, a to buď scintilační nebo proporcionální. Tyto detektory měří intenzitu záření v jednom "bodě", přesněji v malé oblasti vymezené clonkami umístěnými před detektorem. Scintilační detektory obsahují látku, která reaguje na dopad fotonu rentgenového záření malým zábleskem. Tento záblesk se dále zesiluje fotonásobičem a převádí se na elektrický impuls. Intenzita záření je úměrná počtu zaznamenaných impulsů. Proporcionální detektory jsou trubice naplněné plynem a opatřené oddělenou katodou a anodou, mezi nimiž je vysoké napětí. Při průchodu fotonu rentgenového záření se plyn ionizuje a mezi katodou a anodou přeskóčí elektrický impuls. Intenzita záření je úměrná počtu těchto impulsů.

V současné době se často používají dva typy moderních plošných detektorů. První jsou tzv. pozičně citlivé detektory (CCD), což jsou vlastně dvourozměrná pole malých bodových detektorů. Druhé jsou desky ze speciálních materiálů (označované anglickým názvem image plate), ve kterých dochází dopadem fotonu rentgenového záření k vytváření metastabilních elektronových stavů. Tyto desky jsou potom čteny pomocí speciálního laserového skeneru, který způsobuje přeskok z metastabilního stavu zpět do stavu základního a zároveň zaznamenává záření uvolněné při tomto přeskoku. Tyto systémy jsou výhodnou alternativou k záznamu na film, neboť mají kratší expoziční dobu, větší rozlišení intenzit a záznam z nich je automaticky převáděn do digitální podoby. Nevýhodou je jejich nesrovnatelně vyšší cena.

Některé rentgenometrické metody

V současné době existuje velké množství různých rentgenometrických metod lišících se experimentálním postupem, přístrojovou náročností, ale především účelem, ke kterému byly vyvinuty. Rentgenometrické metody můžeme dělit podle různých hledisek, ovšem nejpodstatnější je rozdělení na práškové a monokrystalové metody. Při studiu práškovými metodami zkoumáme jemný prášek materiálu, v ideálním případě o velikosti zrn 10^{-3} – 10^{-5} cm, zatímco monokrystalovými metodami se studují jednotlivé, pokud možno kvalitní krystaly o velikostech setin až desetin milimetru, maximálně několik milimetrů.

Při studiu materiálů libovolnou metodou jsou důležité dvě charakteristiky difrakčního obrazu – poloha reflexí a jejich intenzita. Poloha reflexí podává informaci o geometrii krystalové mřížky. Z poloh reflexí lze např. určit mezirovinné vzdálenosti dhkl. Tyto hodnoty mohou posloužit k určení zkoumaného materiálu a lze z nich vypočítat mřížkové parametry krystalu. Polohy reflexí jsou také klíčem ke studiu dvojčatění a orientovaných srůstů krystalů. Intenzita reflexí je úměrná retikulární hustotě mřížkových rovin a jejich obsazení stavebními částicemi. Osnovy s vyšší retikulární hustotou a obsazené těžšími atomy způsobují intenzivnější difrakci rentgenového záření. Nejvyšší intenzitu reflexí proto vykazují obvykle osnovy s nízkými symboly. Intenzity reflexí jsou klíčem k určení symetrie krystalu a je nutno je podrobně měřit zvláště u metod strukturní analýzy.

Ze symetrie difrakčního obrazu je možné do určit symetrii krystalu na úrovni tzv. Laueho grup. 11 Laueho grup odpovídá jedenácti centrosymetrickým bodovým grupám. Difrakční obraz vždy obsahuje střed symetrie (reflexe hkl má stejnou intenzitu jako reflexe $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$), nelze z něj proto odlišit ty bodové grupy, které se liší pouze přítomností nebo nepřítomností středu symetrie, jako například grupy 222, mm2 a mmm.

V následujícím přehledu je popsán princip některých rentgenometrických metod. Jde o metody buď v mineralogii nejčastěji používané nebo významné z hlediska didaktického. Popis se z pochopitelných důvodů omezuje pouze na nejzákladnější údaje o metodách, jejich vlastní provedení i vyhodnocení výsledků je většinou nesrovnatelně komplikovanější a vyžaduje dlouhodobé studium i značnou praxi.

Práškové metody

Práškové metody slouží ke zkoumání materiálu ve formě prášku. Prášek krystalického materiálu je složen z velkého množství různě orientovaných malých krystalků (krystalitů). Tyto krystality zauímají různé polohy vzhledem k dopadajícimu záření a v každém okamžiku jsou některé z nich orientovány tak, že je pro některou osnovu mřížových rovin splněna Braggova rovnice. Pravděpodobnost splnění Braggovy rovnice se může dále zvyšovat otáčením vzorku. K difrakci dojde vždy, když nějaká osnova mřížkových rovin svírá s dopadajícím paprskem Braggův úhel. Různě orientované krystality budou difraktovat do různých směrů, paprsky záření difraktovaného od jedné osnovy rovin se tedy budou šířit po povrchu kužele.

Přesnější obraz o geometrii difrakce na práškovém vzorku si lze udělat pomocí Ewaldovy konstrukce. Spojíme-li s každým krystalitem v prášku jeho vlastní reciprokou mřížku, budou tyto mřížky vůči sobě náhodně orientovány v důsledku náhodné orientace jednotlivých krystalitů a každý uzel reciproké mřížky bude proto “rozmazán” do koule o poloměru $1/d_{hkl}$ se středem v počátku reciproké mřížky. Lze říci, že reciproká mřížky takového shluku krystalitů bude mít podobu soustředných povrchů koulí. Průnik těchto koulí s Ewaldovou koulí jsou kružnice. K difrakci dochází ve směru od krystalu k průniku reciproké mřížky s Ewaldovou koulí a proto bude mít difraktované záření podobu souosých kuželů s osou ve směru primárního paprsku.

Práškové metody mají v mineralogii velký význam právě proto, že u většiny minerálů je obtížné nebo nemožné získat kvalitní krystal pro výzkum monokrystalovými metodami a výzkum jeho prášku je pak jedinou možností, jak o minerálu získat alespoň základní strukturní informace.

Debye-Scherrerova metoda

je v mineralogii jednou z nejrozšířenějších rentgenometrických metod. Prášek studovaného materiálu je nalepený na tenkém skleněném vlásku nebo napěchovaný do želatinové trubičky. Je umístěn přesně ve středu válcové komůrky, na jejímž vnitřním povrchu je stočen obdélníkový film. Svazek rentgenového záření, tzv. primár, je přiváděn kolimátorem a současně zaostřován na vzorek. Při dopadu na vzorek část záření podlehne difrakci, větší část projde beze změny směru, je odvedena druhým kolimátorem a zachycena materiálem pohlcujícím rentgenové záření, např. destičkou z olovnatého skla. Vzorek během expozice rotuje podle osy kolmé na primární svazek. Na filmu, který je umístěn po obvodu komůrky, se kužely difraktovaného záření zobrazí jako části křivek podobných elipsám, tzv. difrakční linie. Výsledný difrakční obraz se nazývá debyegram. V praxi se používají dva druhy tzv. standardních komůrek, velká s průměrem 114,6 mm a malá s průměrem 57,3 mm. Průměr obou komůrek je volen tak, aby jejich vnitřní obvod byl 360 mm, resp. 180 mm. Tím je značně usnadněno proměřování debyegramu, protože v případě velké komůrky jeden milimetr filmu odpovídá jednomu stupni, v případě malé komůrky dvěma stupňům. Zhotovení jednoho snímku velkou komorou trvá obvykle asi 24 hodin, malou komorou přibližně 12 hodin (tzv. expoziční doba).

Debyegram je tedy pruh filmu se dvěma otvory pro kolimátory, na němž jsou zachyceny difrakční linie, odpovídající difrakcím na jednotlivých osnovách mřížkových rovin. Po vyjmutí z komůrky je třeba film běžnou fotografickou cestou vyvolat a posléze proměřit. Proměřování debyegramů se provádí na komparátorech, v podstatě prosvětlovacích stolcích s jednoduchým měřicím zařízením. Měří se vždy vzdálenost mezi “nejvypouklejšími” body dvou odpovídajících si difrakčních linií (jsou to vlastně dvě části téhož kužele difraktovaného záření) s přesností na desetiny milimetru. Díky výhodné volbě průměru difrakčních komůrek odpovídá naměřená vzdálenost v milimetrech čtyřnásobku úhlu Θ (u snímků z velké komory,) resp. dvojnásobku úhlu Θ (u snímků z malé komory). Z toho je možno snadno zjistit mezirovinné vzdálenosti, odpovídající jednotlivým difrakcím (výpočtem nebo pomocí tabulek). Intenzitu jednotlivých difrakcí stačí pro běžné účely určit odhadem. Nejintenzivnější (nejvýraznější) linii označíme číslem 10, linie na hranici viditelnosti číslem 1. Intenzitu ostatních linií odhadujeme na stupnici 1 – 10. Při jisté zkušenosti lze takto dosáhnout dostatečné přesnosti. Je-li třeba změřit intenzitu difrakčních linií přesněji, používají se k tomu speciální přístroje (tzv. denzitometry). Výsledkem vyhodnocení debyegramu je soubor mezirovinných vzdáleností d_{hkl} a relativních intenzit difrakce na příslušných strukturních rovinách I_{hkl} . Na základě těchto dat je možno studovanou látku identifikovat a případně vypočítat její mřížkové parametry.

Kromě jiných jevů je na debyeogramech možno pozorovat zmnožování linií s klesající symetrií studovaných látek. Například u látek kubické soustavy jsou osnovy rovnoběžné s plochami (100), (010) a (001) stejnocenné, to znamená, že odpovídají jedinému tvaru, krychli {100}. Proto se difrakce na těchto rovinách zobrazí na filmu na stejná místa a vznikne jediná difrakční linie. Tytéž osnovy ale např. v tetragonální soustavě odpovídají již dvěma tvarům {100} a {001}, proto výsledkem difrakce budou dvě difrakční linie. S klesající symetrií se budou difrakční linie dále “štěpit”. Generelně mají tedy debyeogramy triklinických látek nejvíce difrakčních linií, debyeogramy kubických látek nejméně.

Dalším dobře patrným jevem bývá “rozštěpení” difrakčních linií (v malé vzdálenosti za silnější linií bývá patrný slabší “stín”). Zde se projevuje existence čar $K\alpha_1$ a $K\alpha_2$ v rentgenovém záření používaném k difrakčním experimentům. Tyto čáry mají poněkud odlišnou vlnovou délku, proto difraktují pod odlišným úhlem Θ a zobrazují se na filmu na různá místa. Intenzita záření $K\alpha_2$ je vždy nižší než intenzita $K\alpha_1$, proto difrakční linie čáry $K\alpha_1$ je vždy výraznější. Rozštěpení linií je tím výraznější, čím menší je mezirovinná vzdálenost příslušných osnov a tedy čím větší je příslušný difrakční úhel Θ . Při nízkých hodnotách Θ padají obě linie prakticky přesně na sebe a nelze je odlišit. Přítomnost linií čar $K\alpha_1$ a $K\alpha_2$ sice poněkud komplikuje difrakční záznam, dá se ale využít ke zpřesnění a kontrole správnosti měření debyeogramů.

Difraktometrická metoda

je dnes v praxi nejrozšířenější metoda k identifikaci minerálů a ke zjišťování jejich mřížkových parametrů. Existuje řada typů difraktometrů různé konstrukce, v dalším textu bude popsán nejčastěji používaný typ difraktometru pro práškové vzorky. Práškový vzorek je nalepen na povrchu rovinného sklíčka nebo speciálního nosiče, případně napěchován do kapiláry a umístěn ve středu difraktometru. Monochromatické rentgenové záření dopadá na monochromátor a sadou clonek je soustřeďováno na preparát, kde dochází k difrakci. Registrace difraktovaného záření se provádí bodovým detektorem, který se pohybuje po kružnici kolem vzorku. Vzorek se otáčí současně s detektorem, ale poloviční úhlovou rychlostí. Na rozdíl od dříve zmíněných metod se u difraktometrické metody používá k detekci bodový detektor. V daném okamžiku je možné tedy měřit intenzitu difraktovaného paprsku pouze v jednom bodě (pro jeden difrakční úhel Θ). Potom se detektor o malý kousek posune, zastaví a opět po jistou dobu měří intenzitu záření. Impulsy zaznamenané detektorem jsou potom zaznamenány buď graficky (na pruh papíru) nebo digitálně. Výsledný záznam se nazývá difraktogram.

Difraktogram je graf, na jehož horizontální ose je vyneseno difrakční úhel Θ (resp. jeho dvojnásobek 2Θ) a na vertikální ose intenzita registrovaného rentgenového záření. Křivka tedy zobrazuje intenzitu registrovaného záření v určitém rozpětí hodnot úhlu 2Θ . Většinou je intenzita registrovaného záření nízká – tzv. pozadí. V některých místech však křivka velmi prudce stoupá, dosahuje maxima a opět prudce klesá. Maxima se označují jako píky a odpovídají úhlům, při nichž prudce roste intenzita difraktovaného záření (dochází k difrakci). Jednotlivé píky tedy odpovídají difrakčním liniím na debyeogramu. Směrem k vyšším difrakčním úhlům lze pozorovat “rozštěpení” piků na dvojice, které odpovídají difrakcím čar $K\alpha_1$ a $K\alpha_2$, opět podobně jako u debyeogramu. Zatímco na debyeogramu jsou zaznamenány relativně velké části difrakčních kuželů, difraktogram je vlastně jednorozměrným “řezem” difrakčního obrazu. Informace v něm obsažená je ale stejná jako informace obsažená v debyeogramu.

Difraktogramy zaznamenané na papíře se proměřují přesným pravítkem. Každý pík se přeškrtně vodorovnou čárkou ve dvou třetinách výšky, označí se střed píku a změří jeho poloha na horizontální ose. Při troše zkušeností lze měřit s přesností na desetiny milimetru. Naměřená hodnota udává přímo difrakční úhel (protože 1 cm odpovídá $1^\circ 2\Theta$), z něhož lze podle Braggovy rovnice nebo podle speciálních tabulek určit mezirovinné vzdálenosti d_{hkl} .

Intenzita difrakcí se určí z relativní výšky píků od pozadí k vrcholu. Intenzitu nejvyššího píku označujeme jako 100, intenzity ostatních píků se určí podle jejich relativní výšky vůči nejvyššímu ("stovkovému") píku. Má-li například nějaký pík poloviční výšku než nejvyšší pík, je intenzita příslušné reflexe 50.

U moderních přístrojů je zcela běžný digitální záznam. Numericky se zaznamenává přímo intenzita difraktovaného záření v jednotlivých bodech. Výhodou digitálního záznamu je, že jej lze bez zdlouhavého proměřování zpracovávat pomocí programů na počítačích. Hlavní výhodou difraktometrů proti ostatním práškovým metodám je zjednodušení, zrychlení a především zpřesnění vlastního rentgenometrického měření i vyhodnocení záznamu. Nevýhodou je naopak větší množství práškového vzorku nutné k měření.

Monokrystalové metody

Monokrystalové metody zkoumají jednotlivé krystaly, případně srůsty malého počtu krystalů. Na rozdíl od práškových metod, kde je veškerá informace o difrakčním obraze redukována do jednorozměrného záznamu, umožňují monokrystalové metody zaznamenávat přesnou polohu jednotlivých reflexí ve třech rozměrech a tudíž získat mnohem podrobnější informaci o zkoumaném materiálu. Může například nastat situace, kdy dvě nestejnocenné osnovy mřížových rovin budou mít velmi blízkou mezirovinnou vzdálenost d a tudíž odpovídající reflexe velmi blízký difrakční úhel Θ . Na práškovém záznamu budou tyto reflexe ležet na stejném místě a bude proto nemožné určit jejich individuální intenzity, bude znám pouze jejich součet. Při zkoumání monokrystalovými metodami dojde k difrakci na těchto dvou rovinách v různých chvílích v závislosti na orientaci krystalu (a tudíž orientaci reciproké mřížky vůči Ewaldově kouli) a bude proto možné změřit intenzitu těchto dvou reflexí odděleně.

Může také nastat případ, kdy je ve vzorku více krystalových jedinců, buď stejného druhu, nebo různých látek. Přesným změřením poloh reflexí příslušejících jednotlivým jedincům je možné určit vzájemnou orientaci jejich reciprokových mřížek a tudíž také orientaci jednotlivých krystalů vůči sobě. Tímto způsobem je možné například zkoumat zákony dvojčatění minerálů nebo orientované srůsty různých minerálních druhů.

Zkoumaný vzorek – obvykle krystalek o velikosti desetin milimetru – se lepí na skleněný vlas a dále do držáku, tzv. goniometrické hlavičky. Ta umožňuje natáčení krystalu v určitém rozsahu. Tím je možné dosáhnout orientace význačného směru krystalu požadovaným směrem tak, jak to vyžadují principy jednotlivých monokrystalových metod.

Obvykle platí (a v mineralogické praxi zvláště), že výběr kvalitního krystalu je klíčovým krokem pro získání kvalitních výsledků. Přitom není důležité, zda je krystal omezený rovnými plochami nebo se jedná o nepravidelný úštěpek. Důležitější je, zda se skutečně jedná o monokrystal a nikoli o srůst několika jedinců vůči sobě více či méně rozorientovaných. Podstatné je také množství příměsí a poruch.

Laueho metoda

je nejstarší rentgenometrická metoda. Na rozdíl od všech ostatních používaných monokrystalových metod používá polychromatické záření. V dopadajícím paprsku je tedy

přítomno spojité spektrum vlnových délek v určitém intervalu $\langle \lambda_1, \lambda_2 \rangle$. Tímto tzv. bílým zářením je pak ozařován nehybný vzorek

Zatímco u všech předešlých i následujících metod byla vlnová délka konstantní a mřížovou rovinu bylo nutno natočit tak, aby svírala s dopadajícím paprskem Braggův úhel Θ , v Laueho metodě je krystal nehybný a mřížová rovina tedy svírá s dopadajícím paprskem konstantní úhel. Braggova rovnice je potom splněna pro určitou vlnovou délku λ . Pokud leží tato vlnová délka v intervalu vlnových délek přítomných v dopadajícím paprsku, dojde na dané rovině k difrakci.

Difrakční obraz se zaznamenává plošně, obvykle na film. Výsledný obraz se nazývá lauegram. Ze souboru lauegramů je možno určit mřížkové parametry krystalu a jeho symetrii na úrovni Laueho grup. Laueho metoda se dnes v praxi používá jen výjimečně, její význam je spíše historický: byla jí poprvé dokázána nespojitá stavba hmoty a rozluštěny první krystalové struktury (NaCl a KCl – W.H. a W.L. Braggové v letech 1912 a 1913).

Metoda otáčeného krystalu

je založena na difrakci monochromatického rentgenového záření v rotujícím monokrystalu. Krystal se pomocí goniometrické hlavičky orientuje tak, aby určitý jeho význačný směr ležel v ose otáčení. Tato osa se volí kolmá k dopadajícímu paprsku. Význačným směrem je obvykle některý ze základních mřížkových vektorů krystalu. Zvolíme-li například za význačný směr mřížkový vektor c , bude mít reciproká mřížka v Ewaldově konstrukci takovou orientaci, že roviny obsahující reflexe s konstantním indexem l budou ležet kolmo k ose otáčení krystalu. Otáčíme-li krystalem v takovéto orientaci, procházejí jednotlivé uzly náležející stejné rovině reciproké mřížky Ewaldovou koulí ve stejné výšce. K detekci se používá film stočený do válce s osou v ose otáčení krystalu. Výsledný difrakční obraz tedy vypadá tak, že reflexe náležející jedné rovině reciproké mřížky se na filmu seřadí do přímek, tzv. vrstevnic.

Metodou otáčeného krystalu lze jednak zjistit mřížkové parametry studovaného krystalu, jednak určit jeho symetrii na úrovni Bravaisových mřížek (lze určit krystalovou soustavu a zjistit, zda je krystalová mřížka primitivní, nebo prostorově či plošně centrovaná).

Nevýhodou metody je to, že dvojrozměrná informace (rozložení intenzit v jedné rovině reciproké mřížky) je redukována do jednoho rozměru – jedné vrstevnice. Dochází tedy – podobně jako u práškových metod, i když v menší míře – k překrývání reflexí. Zdokonalené metody otáčeného krystalu se přesto dá využít i k přesnému studiu struktur krystalů, používá se ovšem hlavně při studiu struktur proteinů a složitých organických sloučenin.

Weissenbergova metoda

Princip Weissenbergovy metody je stejný jako u metody otáčeného krystalu. Krystal je umístěn do válcové komůrky a orientován některým význačným směrem do osy komůrky, která je zároveň osou otáčení. Odlišný je pouze způsob záznamu difrakčního obrazu. Zatímco u základní metody otáčeného krystalu se film nehýbe a jednotlivé roviny reciproké mříže se zobrazují do přímek – vrstevnic, u Weissenbergovy metody dochází současně s otáčením filmu k posouvání filmu podél osy otáčení. Zároveň je mezi vzorkem a filmem umístěno stínítko se šterbinou, která propustí pouze reflexe náležející jedné vrstevnici. Difrakční obraz této vrstevnice je díky posouvání filmu rozprostřen do plochy a umožňuje rozlišení těch reflexí, které by se bez posouvání filmu zobrazily na stejné místo. Ze souboru Weissenbergových snímků různých vrstevnic lze určit mřížkové parametry krystalu, jeho symetrii a také intenzity jednotlivých reflexí. Zaznamenaný obraz je ovšem značně komplikovaný.

Precesní metoda

Precesní metoda umožňuje záznam nezkresleného obrazu jedné roviny reciproké mřížky. Krystal je nejprve umístěn do paprsku záření tak, že některý význačný vektor krystalové mřížky leží rovnoběžně s dopadajícím paprskem. Reciproká mřížka je tedy orientována tak, že její rovina kolmá ke zvolenému vektoru leží tečně k Ewaldově kouli. Poté se krystal nakloní o určitý úhel, tzv. precesní úhel μ . Tím dojde k tomu, že rovina, která byla původně tečná k Ewaldově kouli, s ní má nyní průsečík ve tvaru kružnice. Krystal se pohybuje tzv. precesním pohybem, tj. zvolený směr se pohybuje po plášti kužele s vrcholovým úhlem 2μ a osou ve směru dopadajícího paprsku. Stejný pohyb vykonává i zvolená rovina reciproké mřížky a protíná tak postupně Ewaldovu kouli všemi body uvnitř kruhu s dvojnásobným průměrem, než je průměr jejího průsečíku s Ewaldovou koulí. Stejný precesní pohyb vykonává také rovinný film. Protože má film pořád stejnou orientaci jako rovina reciproké mřížky, kterou zaznamenává, je výsledkem nezkreslený, pouze zvětšený obraz vybrané roviny. Takovýto záznam dává principiálně stejnou informaci jako záznam pořízený Weissenbergovou metodou, ale jeho výhodou je jeho snadná a rychlá interpretace.

Na tomto místě může vyvstat otázka, proč vůbec používat Weissenbergovu metodu, když precesní metoda dává stejnou informaci a její interpretace je nesrovnatelně jednodušší. Ve skutečnosti však existuje jeden praktický důvod pro používání obou metod současně. Jak je zmíněno výše, pro Weissenbergovu metodu je nutné orientovat vybraný směr kolmo k dopadajícímu paprsku a do osy otáčení krystalu, zatímco pro precesní metodu je význačný směr orientován rovnoběžně s dopadajícím paprskem. Krystal bývá obvykle nalepen napevno na skleněném vlasu a umístěn na goniometrickou hlavičku. Ta sice umožňuje natáčení krystalu, ale jen v určitém rozsahu, maximálně o cca 40° . Základní mřížkové vektory krystalu spolu ovšem obvykle svírají úhly blízké nebo rovné 90° . Nalepíme-li krystal tak, že je možné jeden jeho mřížkový vektor umístit do směru dopadajícího paprsku (a udělat záznam odpovídající roviny reciproké mřížky precesní metodou), budou další dva základní mřížkové vektory ležet kolmo k dopadajícímu paprsku. Krystal není možné na goniometrické hlavičce otočit o 90° , a proto nebude možné udělat precesní záznam roviny příslušné k tomu z těchto dvou vektorů, který leží v ose goniometrické hlavičky. Protože ovšem Weissenbergova metoda vyžaduje umístění význačného vektoru kolmo k dopadajícímu paprsku a ve směru otáčení, bude možné udělat tento snímek Weissenbergovou metodou. Kombinací Weissenbergovy a precesní metody je tedy možné udělat záznam libovolné roviny reciproké mřížky jednoho krystalu bez nutnosti pracného a nebezpečného přelepování.

Metoda monokrystalového difraktometru

Tato metoda je v současnosti zdaleka nejčastěji používanou metodou pro přesné měření intenzit reflexí a tedy pro určování struktur krystalů. Existuje celá řada různých typů difraktometrů, nejběžnější je ale čtyřkruhový difraktometr. Krystal je umístěn do středu difraktometru, který sestává ze tří kruhů označovaných φ , χ a ω . Tyto kruhy umožňující otáčení krystalu ve třech vzájemně nezávislých směrech. Na čtvrtém kruhu (tzv. θ -kruh) je umístěn detektor. Ten může být plošný, ale častěji bývá bodový. Má-li být změřena intenzita libovolné reflexe bodovým detektorem, je třeba krystal otočit tak, aby reflexe byla v difrakční poloze a zároveň v rovině θ -kruhu, aby ji bylo možno dosáhnout detektorem. K tomuto jsou v principu potřeba jen tři kruhy. První sklopí reflexi do roviny θ -kruhu, druhý otočí reflexi do difrakční polohy, tak, aby ležela na Ewaldově kouli. Detektor je potom θ -kruhem umístěn do polohy odpovídající difrakčnímu úhlu. Tento proces je ovšem realizovatelný pouze v ideálním případě, kdy je možné točit všemi kruhy v neomezeném rozsahu. Ve skutečnosti má ale každý difraktometr určitá omezení rozsahu pohybu kruhů. Z toho důvodu je výhodné použít ještě

čtvrtý kruh, který přidává další stupeň volnosti a umožňuje dosažení mnohem většího množství reflexí.

Čtyřkruhový difraktometr umožňuje relativně přesné určení mřížkových parametrů krystalu a hlavně přesné změření intenzit jednotlivých reflexí. Bodový detektor ovšem měří intenzitu pouze v jednom bodě a proto tato metoda neumožňuje získání dobrého přehledu o celkovém difrakčním obrazu. Proto bývá pravidlem, že krystal je nejprve prozkoumán precesní a/nebo Weissenbergovou metodou, které podají informaci o jeho kvalitě a základních parametrech. Pokud je krystal shledán dostatečně kvalitním pro určení struktury, následuje jeho změření na monokrystalovém difraktometru.

Použití rentgenometrických metod

V mineralogii se rentgenometrické metody uplatňují jednak jako metody umožňující poměrně snadnou identifikaci minerálů, jednak jako nástroj ke studiu jejich struktury.

Rentgenometrické metody našly neobyčejně široké uplatnění nejen v mineralogii, ale prakticky ve všech oborech vědy a techniky. Protože ze složení a struktury vyplývají fyzikální i chemické vlastnosti všech pevných látek, je strukturní analýza nezastupitelná v chemických či biochemických oborech i v laboratořích fyziků. Znalost vztahů mezi strukturou a vlastnostmi látek dovoluje předvídat vlastnosti materiálů s určitou strukturou a na základě toho syntetizovat materiály s žádanými vlastnostmi. Rentgenometrické metody se dále uplatňují při studiu zastoupení pevných látek ve směsích (kvantitativní fázová analýza), při určování textury polykrystalických materiálů, při studiu napětí a deformací v pevných látkách, měření tloušťky tenkých vrstev i jinde.

Rentgenometrické metody hrají ovšem mimořádně důležitou roli nejen v laboratořích, ale i při kontrole surovin, procesů a výrobků při těžbě a úpravě nerostných surovin, v metalurgii, keramickém průmyslu, elektrotechnice, v chemickém a farmaceutickém průmyslu, v medicíně a dokonce i v textilním průmyslu.

Identifikace minerálů

Identifikace minerálů, tzv. fázová analýza, patří k nejčastějším úkolům v mineralogické praxi. K tomuto účelu se používají výhradně práškové metody (hlavně Debye-Scherrerova, Guinierova a difraktometrická metoda), především pro jejich relativní jednoduchost. Na rozdíl od většiny ostatních analytických metod stačí k rentgenometrické identifikaci velmi malé množství materiálu. Navíc je možno vzorek studovat v pevném stavu, takže odpadá pracné a často komplikované rozpouštění. Další výhodou je snadné rozlišení polymorfních modifikací téže sloučeniny, které je jinými metodami nemožné nebo obtížné.

Vyhodnocením záznamu rentgenometrických metod získáme sadu mezirovinových vzdáleností d_{hkl} , které odpovídají jednotlivým osnovám mřížkových rovin hkl , a intenzit difrakce I_{hkl} na těchto osnovách. Tyto hodnoty jsou pro krystaly každé látky charakteristické, proto je lze použít k identifikaci neznámých krystalických látek. Principem identifikace je porovnání naměřených hodnot d_{hkl} a I_{hkl} s tabulkami, v nichž jsou soustředěna rentgenometrická data obrovského množství látek včetně minerálů (obr. 3.64). Podle určitého klíče lze v tabulkách najít záznam, který nejlépe odpovídá námi naměřeným hodnotám. Pokud si oba záznamy odpovídají, je studovaná látka určena. V dnešní době se k tomuto účelu běžně používají počítače, které provádějí vyhledávání automaticky.

Strukturní analýza

Podstatně složitějším úkolem než identifikace látek práškovými metodami je určení jejich struktury, tzv. strukturní analýza. Základním úkolem strukturní analýzy je určit polohy atomů

v základní buňce krystalu, případně další parametry jeho struktury, jako je míra teplotního pohybu atomů, jejich substituce, případně vazebné efekty atd.

Předpokladem pro úspěšnou strukturní analýzu je samozřejmě znalost mřížkových parametrů krystalu a následně pokud možno přesné změření intenzit jednotlivých reflexí. Z jejich rozmístění a intenzit je možné v některých případech přímo určit prostorovou grupu krystalu, častěji se však výběr omezí pouze na několik možných prostorových grup, mezi nimiž je potom nutné rozhodovat v pozdějších fázích strukturní analýzy. Důležité je také získání maxima doplňkových informací o krystalu. Mezi to patří hlavně chemické složení a také některé fyzikální vlastnosti. Z hustoty krystalu, jeho chemického složení a mřížkových parametrů lze určit počet vzorcových jednotek Z , některé fyzikální vlastnosti mohou zase napomoci při přesnějším určení prostorové grupy.

Rentgenové záření interaguje s elektrony v hmotě a proto je intenzita difraktovaného záření funkcí rozmístění elektronů (a tudíž atomů) v krystalu. Každé elektromagnetické vlnění (a tudíž i difraktované paprsky) lze popsat jeho amplitudou a fází. Kdybychom přesně znali amplitudy a fáze všech reflexí, dokázali bychom jednoznačně a přímočaře určit strukturu libovolného krystalu jednoduchým výpočtem. Bohužel, změřením intenzity reflexe získáváme pouze informaci o amplitudě záření, informace o fázi je ztracena. Toto je tzv. fázový problém strukturní analýzy. Způsobuje, že krystalovou strukturu není možné určit přímo, nýbrž pouze soustavou složitých nepřímých postupů. Situaci nadále komplikuje to, že nikdy nemůžeme změřit intenzity všech reflexí (kterých je nekonečno) a každou intenzitu měříme s určitou experimentální chybou. V konečném důsledku je strukturní analýza značně komplikovaným úkolem bez jednoznačného "návodu k použití", vyžadujícím tvůrčí přístup a nemalé teoretické znalosti, ale také určitou dávku zkušenosti a intuice. Na druhou stranu právě to z ní dělá zajímavý obor dávající objevitelský pocit a skýtající mnohá překvapení.

Metoda elektronové mikroanalýzy

Metoda elektronové mikroanalýzy je vysoce účinná nedestruktivní fyzikální metoda prvkové analýzy pevných látek. Je založena na interakci dopadajícího svazku urychlených (vysoce energetických) elektronů a studovaného vzorku. Přístroje pro tuto metodu, elektronové mikroanalýzátory (mikrosondy), jsou v podstatě kombinací řádkovacího elektronového mikroskopu a spektrometrů rentgenového záření.

Základním prvkem elektronového mikroanalýzátoru je elektronová tryska, které produkuje vysoce urychlené primární elektrony. Ty jsou sadou elektromagnetických čoček a clonek zaostřeny na povrch preparátu do plochy o průměru pouhých 0,1 – 3 μm . Preparát je nejčastěji dokonale vyleštěný nábrus. Nevodivé materiály je před analýzou nutno napařit tenkou vrstvou zlata nebo grafitu pro odvádění hromadícího se elektrického náboje. Celý přístroj je vysoce evakuován. Při dopadu primárních elektronů na povrch vzorku dochází v důsledku srážek s atomy (resp. s jejich elektronovými obaly) k celé řadě jevů. Část primárních elektronů se pružně odrazí zpět a opustí vzorek s nezměněnou energií (rychlostí). Nazýváme je odražené elektrony. Jiné elektrony se od atomů odráží nepružně, to znamená, že atomům předávají část své energie a samy postupně energii ztrácí. Při tomto ději dochází k ionizaci atomů a k uvolňování sekundárních elektronů. Část elektronů, která srážkami ztratila veškerou energii a byla vzorkem pohlcena nazýváme absorbované elektrony.

Energie uvolněná brzděním primárních elektronů způsobuje ionizaci atomů vzorku. Opětne zaplňování uvolněných energetických hladin elektrony vede ke vzniku rentgenového záření o vlnové délce 0,01 až 10 nm, vzácněji též ke vzniku Augerových elektronů a u některých materiálů též k emisi ultrafialového, viditelného nebo infračerveného světla, tzv. katodoluminiscenci. Všechny uvedené jevy lze nějakým způsobem využít, zde se však spokojíme pouze s popisem nejčastěji používaných aplikací.

Sekundární elektrony vznikají pouze ve velice tenké vrstvě na povrchu vzorku a jejich množství závisí především na reliéfu povrchu vzorku. To umožňuje jejich využití pro zobrazování povrchu vzorku (metoda SEI – Secondary Electron Image). Vedle vysokého zvětšení (řádově 10x – 10000x) je výhodou metody SEI velká hloubka ostrosti, takže i snímek trojrozměrného objektu je v celé ploše dokonale ostrý. Součástí přístroje bývá fotoaparát, kterým je možno pořídit kvalitní fotografie pozorovaných objektů, nebo je obraz zaznamenáván digitálně do paměti počítače.

Podobně lze využít odražené elektrony, které jsou však vybuzovány z větší hloubky, takže ve srovnání se SEI má jimi vytvořený obraz menší rozlišení. Tato tzv. metoda BEI (Back Scattered Electron Image) má však jinou výhodu: množství primárních elektronů, které se odrazí od povrchu vzorku, je závislé na průměrném protonovém čísle atomů tvořících vzorek (od těžších hmot se odráží více elektronů). Proto se těžší hmoty jeví “v odražených elektronech” jako světlejší. S pomocí speciálních programů lze tento jev využít pro tvarovou analýzu krystalů či odměšenin, přesné určení poměru různých složek (např. minerálů) v ploše vzorku atd.

Rentgenové záření vybuze dopadem svazku primárních elektronů má složku spojitou a charakteristickou. Charakteristická složka je tvořena sérií spektrálních čar, které vznikají zaplňováním ionizovaných energetických hladin v obalech atomů. Charakteristické záření tak poskytuje informaci o prvkovém složení vzorku, protože vlnová délka čar je pro každý prvek charakteristická a nezávisí na energii primárních elektronů. Děj se odehrává ve velmi malé oblasti (řádově 1 až 10 μm^3) “hruškovitého” tvaru pod povrhu vzorku, proto je možno metodami elektronové mikroanalýzy analyzovat velmi drobné objekty (už od velikosti X μm). Rentgenové záření je detekováno a analyzováno rentgenovými spektrometry, které jsou součástí mikroanalýzátoru. Ve spektru charakteristické rentgenového záření lze jednotlivé spektrální čáry indikovat dvěma způsoby: podle vlnových délek nebo podle energie. Na základě toho rozlišujeme energiově disperzní analýzu a vlnově disperzní analýzu (obě možnosti jsou často umožněny v jednom přístroji).

Energiově disperzní systém (EDS) analyzuje rentgenové spektrum na základě energie jednotlivých čar. Záření dopadá na polodičový detektor s p–n přechodem, kde je přeměněno na napěťový impuls. Tento signál je veden do zesilovače a odtud do počítače, kde je automaticky vyhodnocován. Mez stanovitelnosti je pro různé prvky různá, pro prvky mezi 5B až 10Ne se pohybuje mezi 1 – 2 hmot. %, pro prvky od 11Na výše mezi 0,1 – 0,2 hmot. %. EDS se tedy používá především ke stanovení kvalitativního složení vzorku a k rychlé (i když méně přesné) kvantitativní analýze. Minoritní prvky je nutno analyzovat pomocí WDS (viz dále). Většina přístrojů neumožňuje měření prvků lehčích než 5B.

Vlnově disperzní systém (WDS) analyzuje rentgenové spektrum na základě vlnové délky jednotlivých čar. Rentgenové spektrum je snímáno vlnově disperzním spektrometrem. Jeho součástí je analyzující krystal (monochromátor), detektor a mechanika pro pohyb krystalu a detektoru. Rentgenové záření dopadá na krystal, kde podle úhlu dopadu dochází k difrakci spektrální čáry o příslušné délce (podle Braggovy rovnice). Všechny ostatní čáry nesplňují Braggovu rovnici a proto nejsou difraktovány. Aby bylo možno analyzovat jiný prvek, je nutno natočit krystal do odpovídajícího úhlu. Součástí elektronového mikroanalýzátoru jsou obvykle tři až čtyři různé vlnově disperzní spektrometry, proto je možno měřit tři až čtyři prvky najednou. Potom se změní nastavení krystalů ve spektromertech a je možno měřit další tři (čtyři) prvky. Difraktované rentgenové záření se v detektoru přemění na elektrický signál a zpracovává se počítačem. Pomocí WDS je možno poměrně velmi přesně stanovovat obsahy většiny prvků těžších než 5B. Mez stanovitelnosti této metody je pro 5B až 10Ne 0,3 – 0,5 hmot. %, pro 11Na a těžší prvky 0,03 – 0,05 hmot. %. Proto je možno analyzovat i prvky s velmi nízkým obsahem (stopové prvky). Nevýhodou je naopak vyšší časová náročnost.

Analýzy pomocí EDS a WDS se někdy označují společným názvem bodová analýza, protože stanovení prvkového složení vzorku se provádí ve velmi malém objemu, prakticky v bodě. Další možností elektronové mikroanalýzy (EDS i WDS) je úsečková analýza (též liniový scan, line analysis). V tomto případě se svazek primárních elektronů pohybuje po povrchu vzorku po vybrané úsečce, buď po jednotlivých měřicích bodech, nebo kontinuálně.

Výsledkem je graf zobrazující změnu obsahu prvků ve zvolené linii (používá se například pro studium zonálnosti minerálů). Dále je možno využít plošnou analýzu (též mapping, scanning, area analysis), metodu zobrazující distribuci (rozložení) prvků v ploše preparátu. Primární paprsek dopadá postupně v husté naskládaných řádcích na povrch preparátu (tzv. rastrování, obdobný princip jako v televizní obrazovce). V jednotlivých bodech je vybuzeo rentgenové záření, které se po detekci a vyhodnocení projeví jako svítící body na obrazovce, indikující přítomnost vybraného prvku. Výsledkem je mapa rozložení prvku v ploše vzorku.

Výhody metod elektronové mikroanalýzy jsou zřejmé z předešlého textu. Analyzuje se velmi malá oblast vzorku v pevném stavu, proto je možno studovat složení i velmi drobných zrn a inkluzí. Součástí přístroje bývá optický mikroskop, takže je možno jednoduše vyhledat místo, které chceme analyzovat. Metoda SEI umožňuje zobrazit povrch vzorku při velmi vysokém zvětšení, metodou BEI lze pozorovat rozložení materiálů o různé hustotě v ploše vzorku. Pomocí EDS lze rychle určit kvalitativní a přibližné kvantitativní složení vzorku, pomocí WDS se s vysokou přesností stanoví obsah většiny prvků včetně stopových. Dále je možno zobrazit rozložení jednotlivých prvků v ploše vzorku nebo změnu koncentrace prvků ve vybrané linii. Měření jsou poměrně rychlá i finančně dostupná.

Naopak k nevýhodám patří velmi vysoká pořizovací cena elektronového mikroanalýzátoru, nutnost dokonalé přípravy preparátů (hlavně leštění) a ztížená analýza lehkých prvků (5B až 10Ne). Některé prvky (například prvky Ia skupiny, hlavně Na a K) v intenzivním proudu primárních elektronů tékají, proto je jejich analýza méně přesná. Elektronová mikroanalýza umožňuje pouze prvkovou analýzu, nikoliv chemickou analýzu v obvyklém slova smyslu (sloučeniny je nutno dopočítávat z naměřených obsahů prvků, většinou pomocí počítačového programu, který je součástí softwarového vybavení přístroje). Není možno měřit některé důležité skupiny (např. OH⁻ a H₂O). Metoda neumožňuje identifikaci polymorfních modifikací těže sloučeniny. I přes tato omezení představují dnes metody elektronové mikroanalýzy vzhledem k výše jmenovaným výhodám jistě nejpoužívanější způsob chemické analýzy materiálů v mineralogii, petrologii a geologických vědách vůbec (např. metoda SEI je široce využívána pro zobrazování drobných paleontologických objektů).

Rentgenová fluorescenční analýza

Rentgenová fluorescenční analýza ("rentgenfluorescence", RFA, XRFA) byla v podstatě právě popsána v kapitole o elektronové mikroanalýze. Přístroj pro rentgenfluorescenci si můžeme představit jako elektronový mikroanalýzátor bez elektronového mikroskopu, tedy bez možnosti zobrazovat povrch vzorku či provádět mapping a liniový scan. Jinak je princip zcela obdobný: elektronovým paprskem (nebo zářením radioizotopů či rentgenovým zářením) je vybuzeo charakteristické rentgenové záření vzorku, které je analyzováno na základě energie nebo vlnové délky. Jinak řečeno, elektronová mikroanalýza je zdokonalená metoda rentgenfluorescence. Rentgenová fluorescenční analýza se nejčastěji používá pro analýzu hlavních a stopových prvků pevných materiálů. Vzorek je třeba utřít na analytickou jemnost. Poté se z něj připraví lisované tablety (pelety) nebo stavené destičky, které se analyzují. Výhodou metody je relativní rychlost a široká škála stanovovaných prvků. Nevýhodou je vysoká cena přístrojů a vyšší meze stanovitelnosti u stopových prvků.

Metody termické analýzy

Metodami termické analýzy jsou sledovány reakce probíhající při zahřívání vzorku studovaného minerálu (např. dehydratace, oxidace, tepelná disociace, krystalizace, tání, přeměny polymorfních modifikací). Tyto procesy jsou vždy doprovázeny změnou hmotnosti vzorku resp. uvolňováním nebo pohlcováním energie (tepla). Podle toho se široké spektrum metod termické analýzy dělí na dvě skupiny: metody diferenční termické analýzy a termogravimetrické metody. Vzorek je umístěn do zvláštní aparatury a je zde zahříván, obvykle v intervalu teplot $20^{\circ}\text{C} - 1000^{\circ}\text{C}$ konstantní rychlostí $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Diferenční termická analýza (DTA) studuje energetické (teplotní) změny vzorku při postupném zvyšování teploty. Podstatou metody je srovnávání teploty analyzovaného vzorku a inertní látky, které je zahřívána současně se vzorkem (v inertní látce během zahřívání neprobíhají žádné tepelné změny). Během zahřívání probíhají ve vzorku různé reakce, které lze rozdělit do dvou skupin: reakce endotermní a exotermní. Při reakcích endotermních se teplo spotřebovává a vzorek se proto oproti inertní látce ochlazuje. Patří sem dehydratace (ztráta H_2O), dehydroxylace (ztráta $(\text{OH})^-$), disociace (např. $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$), přeměna polymorfních modifikací (např. nižší křemen $\rightarrow$ vyšší křemen). Reakce exotermní jsou naopak doprovázeny vydáním tepla, proto se vzorek oproti inertní látce zahřívá. Patří sem oxidace (např. $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$) a krystalizace v pevném stavu. Energetické (termické) změny studovaného vzorku vůči inertní látce s rostoucí teplotou se zaznamenávají.

Výsledkem je křivka DT, z jejíhož průběhu lze usuzovat na jednotlivé výše jmenované reakce. Endotermním reakcím odpovídají minima křivky (vzorek se relativně ochlazuje), exotermním reakcím maxima křivky (vzorek se relativně ohřívá). Průběh křivek DT je navíc pro jednotlivé minerály charakteristický, proto je lze použít k diagnostickým účelům.

Termogravimetrie (TGA) je založena na sledování hmotnostních změn vzorku při zahřívání. Při určitých teplotách dochází k uvolnění krystalové vody (dehydroxylaci a dehydrataci).

Změna hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě se zaznamenává. Výsledkem je termogravimetrická křivka studovaného minerálu (označuje se zkratkou TG). Z průběhu termogravimetrické křivky lze studovat například typ a množství krystalové vody v minerálu. K přesnějšímu určení teplot, při nichž dochází ke hmotnostním změnám vzorku, se často současně zaznamenává první derivace termogravimetrické křivky (tzv. křivka DTG). Minima na této křivce odpovídají inflexím na křivce TG a označují teploty, při nichž docházelo k nejintenzivnějším změnám hmotnosti.

Moderní přístroje běžně umožňují současné provedení TGA a DTA. Výsledkem je záznam s křivkami TG, DTG a DT. Vyhodnocení záznamů se u starších přístrojů provádí pomocí tabulek, u nových pomocí počítačů. Metody termické analýzy jsou v praxi používány nejčastěji ke studiu jílových minerálů (keramický průmysl).

Infračervená spektrometrie

Infračervená spektrometrie (IR, IČ, “infrared”) je metoda založená na interakci elektromagnetického záření o vlnové délce řádově $1\text{mm} - 1\text{ }\mu\text{m}$ (infračerveného záření) s měřeným vzorkem. Při dopadu tohoto záření na molekuly vzorku dochází ke změnám rotačního a vibračního stavu molekul. Protože přechody mezi jednotlivými rotačními a vibračními stavy jsou kvantovány (dochází k nim nespojitě, podobně jako k energetickým přeskokům elektronů v obalech atomů), projeví se to různou měrou absorpce infračerveného záření při jednotlivých vlnových délkách záření.

V současné době je vypracována řada metod infračervené spektrometrie vhodných pro různé účely. V mineralogii se nejčastěji studuje práškový vzorek minerálu (zrna menší než $1\text{ }\mu\text{m}$) smísený s čistým KBr nebo KCl a slisovaný pod vysokým tlakem do tvaru tenkého terčíku, tzv. pelety. Hlavními součástmi infračerveného spektrometru je zdroj záření, monochromátor, detektor infračerveného záření a registrační zařízení. Zdroj produkuje polychromatické

infračervené záření. To dopadá na monochromátor, který umožňuje plynulou změnu vlnové délky záření. Monochromatický paprsek je dále rozdělen na dvě části. Jedna část prochází vzorkem, druhá srovnávacím prostorem (peletou KBr či KCl bez vzorku). Při měření dopadá na detektor střídavě paprsek prošlý měrným prostorem přístroje a paprsek prošlý srovnávacím prostorem. Intenzita obou paprsků se zaznamenává a automaticky srovnává. Obvykle se měří v rozsahu vlnové délky 2 – 20 μm .

Výsledkem měření je infračervené vibrační spektrum studované látky. Je to v podstatě graf, na jehož horizontální ose je vlnová délka IČ záření, na vertikále “průchodnost” záření vzorkem, tzv. transmittance. Změna rotačního a vibračního stavu molekul se projeví poklesem transmittance při odpovídající vlnové délce, tzv. absorpční pás). Absorpční pásy ve spektru odpovídají jednotlivým vibracím molekuly. Z vibračního spektra tak lze získat informace o molekulách resp. skupinách atomů i o jejich uspořádání. Vedle identifikace látek lze metody IČ spektrometrie použít ke studiu rozložení nábojů v molekulách, mezijaderných vzdáleností, přítomnosti vody v krystalech či ke kvantitativní analýze směsí látek atd.

Ramanova spektrometrie

Ramanova spektrometrie je moderní analytická metoda podobná infračervené spektrometrii, ale založená na tzv. Ramanově jevu (Ramanově rozptylu). Prochází-li světelný paprsek nějakým prostředím, je určitá jeho část absorbována, část projde beze změny a část je rozptýlena. Představme si světelný paprsek dopadající na molekulu látky. Je-li srážka dokonale pružná, světlo se rozptýlí beze změny vlnové délky. Je-li srážka nepružná, dojde k rozptylu (změně směru šíření světla) a současně se změní vlnová délka světla. Tato změna je pochopitelně kvantována. Pokud je dopadající světlo monochromatické, bude ve spektru rozptýleného záření jistý počet čar, jejichž vlnová délka bude ve srovnání s původní vlnovou délkou posunuta.

Zdrojem monochromatického záření (obvykle ve viditelné oblasti spektra) bývá laser. Vzorek může být plyný, kapalný i pevný (krystalický i amorfni), lze studovat organické i anorganické látky. Měření lze provádět i na krystalograficky přesně orientovaném monokrystalu. Další výhodou metody je malé množství vzorku potřebné k analýze. V současnosti jsou nejužívanější přístroje umožňující analýzu jednotlivých objektů o velikosti 5 - 10 μm , tzv. mikrospektrometry. Ramanův rozptyl v závislosti na vlnové délce záření se detekuje a zaznamenává. Výsledkem je tzv. Ramanovo spektrum. Pro jednotlivé pásy se vžil označení Ramanovy linie. Poloha Ramanových linií informuje o druhu vázaných atomů a o vazbách v molekule (krystalu), jejich intenzita je přímo úměrná koncentraci dané složky ve vzorku.

Ramanovu spektrometrii lze stejně jako infračervenou spektrometrii použít k identifikaci látek a ke kvalitativní i kvantitativní a strukturní analýze. Ramanova spektrometrie poskytuje spektrum částečně odlišné od infračerveného spektra (některé pásy se objevují v obou, některé jen v jednom nebo druhém spektru), proto může být velmi užitečná kombinace obou metod. Ramanova spektrometrie je zvláště významná při studiu organických a amorfniích látek (v geologii např. bitumeny, uhlí atd.). Výhodou je možnost detailního studia složitých heterogenních směsí anorganických a organických látek.

Atomová emisní spektrometrie

Atomová emisní spektrometrie (AES) je analytická metoda založená na vybuzení, detekci a vyhodnocení emisního spektra vzorku. Prvním krokem této techniky je “rozbití” vzorku na atomy, jejich současná ionizace a excitace. Toho se dosahuje působením vysokých teplot (stovky až tisíce $^{\circ}\text{C}$) na vzorek, například v plameni speciálního hořáku, v elektrickém oblouku, v silnoprůdém výboji nebo pomocí laserového paprsku. Výsledkem je tzv. plazma,

horká “směs” ionizovaných a excitovaných atomů. Celý děj probíhá v ochranném prostředí (nejčastěji v plynném argonu), aby se zabránilo reakcím mezi ionty a složkami atmosféry. Excitace atomů spočívá v energetických přeskočích elektronů v atomových obalech. V důsledku dodání velkého množství tepelné energie elektronu v atomovém obalu dojde k jeho přeskoku na vyšší energetickou hladinu. Vzniklá “díra”, vakance je okamžitě obsazena jiným elektronem, který “seskočí” z vyšší energetické hladiny. Přitom se v důsledku zákona zachování energie uvolní energie ve formě fotonu (záření) o určité vlnové délce. Tento jev se nazývá emise a jeho výsledkem je emisní spektrum atomu. Emisní spektrum je pro každý prvek charakteristické.

Jako zdroje ionizovaných částic se často používá rozkladu a excitace pevného vzorku v elektrickém oblouku. Vzorek je umístěn v duté uhlíkové elektrodě (tzv. “jiskrové spektrometry”). Emitované záření je rozloženo hranolem nebo rytou mřížkou na jednotlivé čáry. Ty jsou detekovány fotografickou deskou nebo speciálním detektorem. Z rozložení čar v emisním spektru je možno určit druh atomů (kvalitativní složení vzorku), z relativní intenzity čar množství atomů jednotlivých prvků ve vzorku (kvantitativní složení vzorku). Metodami AES s jiskrovými spektrometry lze měřit obsah většiny prvků s mezí stanovitelnosti $X_0 - X_{00}$ ppm. Současně je možno stanovit velké množství prvků. Analýzy mají poměrně nízkou správnost a přesnost, proto jsou metody AES vhodné spíše pro kvalitativní a semikvantitativní analýzu. K analýze postačuje poměrně malé množství vzorku, který je ale během analýzy zničen, takže analýzu nelze opakovat.

Dalším používaným zdrojem ionizovaných částic je argonová plazma o teplotě cca 1000°C . Plazmový iontový zdroj je v současnosti nejpoužívanější a je použit ve všech přístrojích označených ICP AES (Inductivity Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry).

Konstrukce přístroje je v podstatě stejná, pouze k detekci spektrálních čar se nepoužívají fotodesky, ale fotonásobiče nebo v nejmodernějších přístrojích polovodičové detektory. Meze stanovitelnosti prvků závisí na analyzovaném materiálu a u různých prvků je rozdílná (většinou $0,000X - X_{00}$ ppm). Jedná se o velmi rychlou, přesnou, spolehlivou a relativně levnou metodu, nevýhodou je nutnost převedení vzorku roztoku.

Atomová absorpční spektrometrie

Atomová absorpční spektrometrie (AAS) je v jistém smyslu opakem právě popsaného principu AES. Je to metoda založená na měření absorpce světelného záření volnými atomy studovaného materiálu. Pro atomizaci (získání volných atomů) se nejčastěji používají tři zdroje: 1. plamen acetylén/vzduch (teplota 2300°C); 2. plamen acetylén/ N_2O (2700°C); 3. elektrotermická atomizace v grafitové kyvetě ($2000 - 2700^\circ\text{C}$, tzv. ETA AAS). Volba typu atomizačního prostředí závisí na analyzovaném prvku, materiálu a koncentraci prvku. Při plamenové technice se směs oxidovadla (vzduch, N_2O), paliva (C_2H_2) a vzorku přivádí ve formě aerosolu do hořáku, kde se spaluje. Při elektrotermické atomizaci se přivádí kapalný vzorek do prostoru grafitové kyvety dávkovačem ve formě kapek ($5 - 100\ \mu\text{l}$).

Elektrotermická atomizace v kyvetě má výhodu v možnosti dosažení vyššího počtu volných atomů v atomizačním prostředí a tím se zvyšují detekční možnosti přístroje (je možno stanovovat koncentrace, které plamenovou technikou není možné stanovit). Při ústí hořáku či v kyvetě vzniká směs excitovaných atomů, které vydávají energii ve formě světelného záření. Prostor, kde dochází k excitaci (přeskok elektronů na vyšší energetické hladiny) je prosvětlován paprskem polychromatického světla. Zdrojem tohoto světla je výbojka s dutou katodou emitující záření o stejné vlnové délce (kromě dalších), jako je záření emitované při excitaci daného atomu. Atom, ve snaze o vyrovnání vnitřní energie, absorbuje zpět vydanou energii ve formě záření z výbojky umístěné v optické ose přístroje. Celý proces je pomocí optického systému (štěrba, optická mřížka, zrcátka, detektor) sledován a je měřen úbytek záření emitovaného výbojkou (většinou je pro každý prvek jedna výbojka). Na základě tohoto

souhrnu jevů můžeme provádět kvantitativní analýzu prvků ve vzorcích (ve formě roztoku). Moderní přístroje jsou řízeny a signál je vyhodnocován počítačem. Metodou AAS lze rychle, přesně, spolehlivě a levně měřit obsahy cca 40 prvků s mezí stanovitelnosti 0,00X – 0,0X mg/l. K nevýhodám patří nutnost převádění pevných vzorků do roztoku. AAS není vhodná pro měření vyšších obsahů prvků (X0 %), protože většinou je nutno vzorky ředit a tím se zavádí do stanovení chyba. Metoda není dostatečně citlivá pro stanovení některých důležitých prvků (např. U, Th, Nb, Ta, W a prvků vzácných zemin). Přesto má metoda AAS mnoho výhod, pro které patří k nejvyužívanějším metodám při studiu prvkového složení materiálů, hlavně pro relativní finanční nenáročnost analýz. Metoda je vhodná pro kvantitativní stanovení hlavních, vedlejších i stopových prvků v pevných materiálech (avšak převedených do roztoku!), vodách a výluzích.